

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-338982

(P2004-338982A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷C01B 31/02
B32B 9/00

F1

C01B 31/02 101F
B32B 9/00 ZNMA

テーマコード (参考)

4F100
4G146

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-135677 (P2003-135677)
(22) 出願日 平成15年5月14日(2003.5.14)(71) 出願人 000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(74) 代理人 100117891
弁理士 永井 隆
(72) 発明者 染谷 昌男
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内
(72) 発明者 藤井 尊
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内
Fターム(参考) 4F100 AA19 AA20 AA37A AB01A AB01B
AB10 AK01B AK07 AK21 AT00B
BA02 EH66 RJ24 GB41 JA04B
JG10 JL08A

最終頁に続く

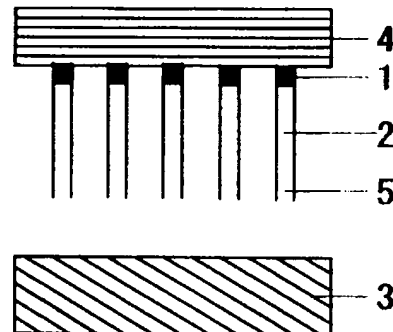
(54) 【発明の名称】 先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 先端が開いたカーボンナノチューブからなる配向膜の製造方法であり、種々の貼り付け基体に適用でき、簡単な工程でしかも大面積にも適用できる製造方法を提供すること。

【解決手段】 先端に触媒金属が残存する配向性カーボンナノチューブ膜を成長用基板上で作製する工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の先端側を第二の基体へ貼り付け、成長用基板を剥がす工程により、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜を製造する。先端が開いているカーボンナノチューブからなる配向膜は、電子放出、ガス貯蔵、分離膜、電極として有用である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

先端に触媒金属が残存する配向性カーボンナノチューブ膜を成長用基板上で作製する工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の先端側を第二の基体へ貼り付け、成長用基板を剥がす工程からなる、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 の方法で製造した、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜を第三の基体へ貼り付け、元の基体を剥がし、さらに第四の基体を貼り付け第三の基体を剥がすことにより製造することを特徴とする、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。 10

【請求項 3】

配向性カーボンナノチューブ膜を基体へ貼り付ける操作において、接着性物質を用いることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 4】

接着性物質にポリマー、低融点金属または導電性ペーストのいずれかを用いることを特徴とする、請求項 3 記載の基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 5】

基体がカーボンナノチューブと接着する性質を有するものであることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。 20

【請求項 6】

カーボンナノチューブと接着する性質を有する基体が、ポリマーシートまたは低融点金属であることを特徴とする請求項 5 記載の基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 いずれか記載の方法で製造した、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜を用いることを特徴とする電子放出源。 30

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 いずれか記載の方法で製造した、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜を用いることを特徴とする吸着シート

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配向した多数本のカーボンナノチューブから構成される先端が開口した配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法に関する。本発明は、電子放出源、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵、吸着剤などの用途の配向性カーボンナノチューブ膜を製造する方法として好適である。 40

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブは、1991年に飯島澄男氏によって発見されたもので（非特許文献1参照）、一般的な形状は、直径1～100nm、長さ1～100μmであり、非常に細長い中空のチューブ状の炭素材料である。カーボンナノチューブの用途としては、電子放出源、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵など広い分野で提案、期待されている。但し、これらの用途にカーボンナノチューブを用いる場合、個々のチューブの特徴を集約でき、効果的かつ容易に装置に組み込めることができる形状として、チューブが一方向に配向している形状を成している方が好ましい。

【0003】

この配向性カーボンナノチューブ膜の製造法としては、基板上に触媒金属を担持し、炭素化合物を熱分解する方法が知られている（例えば特許文献1参照）。また、本発明者らも、従来になく細さと高さのカーボンナノチューブからなる配向膜の製造に成功している（特許文献2参照）。

【0004】

一方、先端が開いたカーボンナノチューブは、電子放出、ガス貯蔵、分離膜、電極として有用なことが知られている（例えば非特許文献2および特許文献3参照）。また、化学修飾しやすいといった利点もある。これらの利点を集約するためにも、先端が開いたカーボンナノチューブが一方向に配向しているのが好ましい。これまでの先端開口方法としては、先端が閉じているカーボンナノチューブを部分酸化によって開口させる方法がある（例えば特許文献3および4参照）。また、先端にある触媒の除去によって開口させる方法も知られている（例えば特許文献5、6参照）。これらの方法は、カーボンナノチューブの酸化処理やプラズマエッチングといった加工処理が必要であり、多くの手間がかかる。また、開口位置の制御が難しい。

10

【0005】

一方、化学気相成長法において、先端に触媒金属が残存する先端成長によりカーボンナノチューブを製造すると、根元が開いたカーボンナノチューブが生成することは知られている（例えば非特許文献3参照）。また、基板上で上記製造法を行うことにより、先端に触媒金属が残存する配向性カーボンナノチューブ膜を製造できることが知られている（例えば特許文献2および7参照）。なお、特許文献7では、配向性カーボンナノチューブ膜の製造と熱溶融金属基体への貼り付けを同時に行っている。

20

【0006】

【非特許文献1】Sumio Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature (354), 1991, pp. 56-58

【非特許文献2】Yahachi Saito, "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources", Carbon (38), 2000, pp. 169-182

【非特許文献3】Z. W. Pan, 299, "Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition", Chemical Physics Letters, 1999, pp. 97-102

30

【特許文献1】特開2001-062299号公報

【特許文献2】特開2002-338221号公報

【特許文献3】特開2003-123623号公報

【特許文献4】特開2002-097008号公報

【特許文献5】特開2002-255527号公報

【特許文献6】特開2001-335310号公報

【特許文献7】特開2002-206169号公報

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このように、従来、先端が開いた配向性カーボンナノチューブ膜の製造には多くの手間がかかり、実施が困難であった。また、大面積への適用が困難、貼り付ける基体に制限がある等の問題があった。本発明の目的は、先端が開いたカーボンナノチューブからなる配向膜の製造方法であり、種々の貼り付け基体に適用でき、簡単な工程でしかも大面積にも適用できる製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、先端が開いた配向性カーボンナノチューブ膜の製造について鋭意研究を

50

重ねた結果、先端に触媒金属が残存する配向性カーボンナノチューブ膜を成長用基板上で作製し、該配向性カーボンナノチューブ膜の先端側を別の基体へ貼り付け、成長用基板を剥がすことによって製造することにより、先端が開いた配向性カーボンナノチューブ膜が製造できることを見だし本発明に到達した。すなわち、本発明は、先端に触媒金属が残存する配向性カーボンナノチューブ膜を成長用基板上で作製する工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の先端側を第二の基体へ貼り付け、成長用基板を剥がす工程からなる、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる配向性カーボンナノチューブ膜には、先端に触媒金属が残存する先端成長で製造したものが用いられる。先端成長とは、カーボンナノチューブが成長する時に、触媒粒子上で炭素化合物の炭化が進むが、この時、触媒粒子を持ち上げながらカーボンナノチューブが成長する方式である。これを基板上で行うと、図1に示すような、成長端に触媒粒子があり、基板側の根元端が開いている配向性カーボンナノチューブ膜が生成する。一般的な基板からの先端成長法としては、基板に触媒を担持し、これに高温下またはプラズマ等のエネルギー照射下で炭素化合物ガスを分解する方法である。

【0010】

先端成長の配向性カーボンナノチューブ膜の製造法において、基板には種々の工夫がなされたものが用いられる。例えば、金属膜、シリコン、細孔が制御された多孔質アルミナ、ゼオライト等が用いられる。続いて、この基板に触媒を担持する。触媒には、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデンまたはそれらの化合物が用いられる。触媒の担持にも種々の工夫がなされる。例えば、浸漬、蒸着、逆ミセルによる微粒子化、エッチングによる微細構造化などが行われる。これらの組み合わせにより、先端成長する配向性カーボンナノチューブ膜の触媒基板が完成する。

【0011】

これらの基板を不活性ガス下、真空下または炭素化合物ガス下に置き、熱やプラズマ等で炭素化合物を分解することにより配向性カーボンナノチューブ膜が完成する。炭素化合物には、例えば、メタン、エタン、プロパンなどの飽和炭化水素化合物、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素化合物、メタノール、エタノール、アセトンなどの含酸素炭化水素化合物などが用いられる。該炭素化合物の導入形態としては、ガス状のまま導入しても良いし、アルゴンのような不活性ガスと混合して導入しても良いし、あるいは不活性ガス中の飽和蒸気として導入しても良い。これにより、成長端には触媒粒子があり、基板側の根元端は開口している配向性カーボンナノチューブ膜が得られる。

【0012】

このようにして得られた、先端成長の配向性カーボンナノチューブ膜を第二の基体に貼り付けることにより、根元の開口端が上になり、先端が開いた配向性カーボンナノチューブが完成する。この様子を図2に示す。ここで、貼り付け先の基体には用途に応じて種々のものが用いられる。材質としては、例えば、種々の金属、ポリマー、炭素材料等が挙げられる。例えば、電子放出源や電極に用いる場合は金属等の導電性の基体が用いられる。また、ガス分離膜や吸着剤として用いる場合は、対象物質に対して劣化しない物質が選ばれる。

【0013】

ここで、種々の基体への貼り付け方法であるが、通常、接着性物質が用いられる。接着性物質にはボンド、のり、エポキシ樹脂等の接着性のポリマー、低融点金属、導電性ペースト等、一般的なものでよい。ただし、電子放出源や電極に用いる場合は、低融点金属や導電性ペースト等の導電性のある接着性物質を用いる必要がある。また、用途に応じて劣化しない材質を選ぶ必要がある。なお、基体によっては、接着性物質を必要としないものもある。例えば、熱や溶媒により軟化および硬化するものは接着性物質を必要としない。ま

10

20

30

40

50

た、重合や凝固により液体から固化するものもある。

【0014】

上述のようにして、配向性カーボンナノチューブ膜の先端側を第二の基体へ貼り付け、成長用基板を剥がすことにより、基体に貼り付いた先端開口配向性カーボンナノチューブ膜が完成する。基体への貼り付けにおいて、基体の種類によっては貼り付けがうまくいかない場合がある。その場合、貼り付けやすい第二の基体を選び、一旦カーボンナノチューブ膜を貼り付け、成長用基板を剥がし、もう一度さらに第三の基体に貼り付け、第二の基体を剥がし、続いて目的の基体に貼り付け、第三の基体を剥がす方法がある。つまり、場合によって、貼り付けおよび剥がしは3回繰り返される。2回や4回では、配向性カーボンナノチューブ膜の先端は触媒粒子のある閉口端になってしまう。5回以上は手間が掛かるため、生産上不利である。

10

【0015】

この貼り付け時には、必要に応じて配向性カーボンナノチューブ膜をパターン形成することができる。例えば、自発光型ディスプレイの電子放出源に用いる場合、一画素に対応した形状にパターン形成する必要がある。このようにして製造した配向性カーボンナノチューブ膜は、先端が開口しているため、優れた電子放出能がある。また、ガス貯蔵、吸着剤や電極等の吸着シートとしての用途にも適用できる。さらに、このようにして製造した配向性カーボンナノチューブ膜は、触媒粒子が配向膜の下部つまり基体との接点にのみ存在するといった特徴がある。そのため、電子放出源、ガス貯蔵、吸着剤や分離膜等の用途において、触媒粒子の影響がなくなるといった効果もある。

20

【0016】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

(実施例1)

1. 配向性カーボンナノチューブ膜の作製

30mm四方のシリカアルミナ板にアルミニウムを真空蒸着した。また、触媒液として、硝酸コバルト4水和物の5.7%溶液にアンモニア水を0.2ml添加した溶液を用意した。この触媒液に前述のアルミ蒸着基板を浸漬し、400℃で焼成した。この基板をアルゴン気流下700℃に昇温した後、プロピレンガス120ml/分、アルゴンガス360ml/分の混合ガスを20分間流した。反応終了冷却後、基板を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、高さ100μmの配向性カーボンナノチューブ膜が生成した。

30

【0017】

2. 配向性カーボンナノチューブ膜の電極基板への貼り付け

30mm四方のポリビニルアルコールシートに水蒸気を含ませた。これに上述の配向性カーボンナノチューブ膜を貼り付け、10MPaの圧力をかけた後、シリカアルミナ基板を剥がした。ポリビニルアルコールシート上に配向性カーボンナノチューブ膜が貼り付いた。開口端は上側になる。続いて、上述のポリビニルアルコールシート上にある配向性カーボンナノチューブ膜に40mmのポリエチレンシートを貼り付け、10MPaの圧力をかけた。ポリビニルアルコールシートに水蒸気をあて、ポリビニルアルコールシートを剥がした。これにより、開口端がポリエチレンシート側にある配向性カーボンナノチューブ膜となった。次に、厚さ5mmの銅板に、導電性銀ペーストを塗布した。塗布の形状は、20mm四方の四角とした。これに上述のシリカアルミナ基板上の配向性カーボンナノチューブ膜を貼り付け、110℃で10MPaの圧力をかけた後、100℃で1時間加熱し、ポリエチレンシートを剥がした。これにより、開口端が上にある配向性カーボンナノチューブ膜を電極基板へ貼り付けた電子放出源が完成した。

40

【0018】

3. 電子放出実験

上述の銅板に貼り付けた配向性カーボンナノチューブ膜を陰極とし、陽極にも銅板を設置した。両電極を厚み200μmのスライドガラスで仕切った。該配向性カーボンナノチュ

50

ープ膜と陽極との距離は $100\text{ }\mu\text{m}$ となる。 10^{-6} Pa の真空中で二極型の電界電子放出実験を行った。

【0019】

(比較例1)

配向性カーボンナノチューブ膜の電極基板への貼り付け工程で、ポリビニルアルコールシートに貼り付けた後、ポリエチレンシートを経由せずに銅版に貼り付けた。これにより、触媒粒子を含む閉口端が上にある配向性カーボンナノチューブ膜を電極基板へ貼り付けた電子放出源が完成した。実施例1と比較例1の電子放出実験結果を図3に示す。図は、電圧－電流密度曲線である。低電圧で高電流密度が得られる電子放出源が望ましい。開口端を上にするることにより、電子放出性能が大幅に向上するのが分かる。

10

【0020】

【発明の効果】

先端が開口したカーボンナノチューブからなる配向膜を、簡単な工程で製造できる。種々の貼り付け基体に適用でき、大面積にも適用可能である。当方法で製造した電子放出源により、低電圧で均一な電子放出を行うことができる。このため、フィールドエミッションディスプレイの低電圧駆動および省電力化が行える。

【図面の簡単な説明】

【図1】先端成長で製造した配向性カーボンナノチューブ膜（先端閉口）

【図2】第二の基体へ貼り付けた配向性カーボンナノチューブ膜（先端開口）

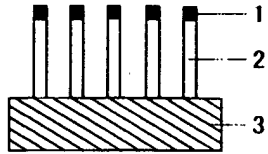
【図3】電子放出実験結果

20

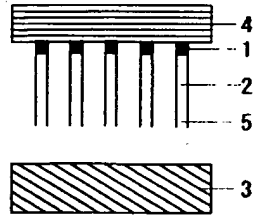
【符号の説明】

1. 触媒（閉口端）
2. カーボンナノチューブ
3. 配向性カーボンナノチューブ膜成長用基板
4. 貼り付け用の基体
5. カーボンナノチューブ開口端

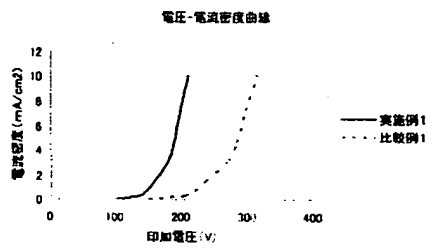
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB07 ACO1B AD29 BA12 BB23 BC23 BC33B BC37B BC44
CA20 CB31 CB39